光学ガラス

発明の背景

発明の属する技術分野

本発明は、低い転移温度(Tg)を有し、かつ、高屈折率低分散性を有し、 精密プレス成形に使用するガラスプリフォーム材、および精密プレス成形に適 した光学ガラスに関する。

関連技術の説明

近年、光学機器の小型軽量化が著しく進行している中で、光学機器の光学系を構成するレンズの枚数を減少させる目的でガラス製の非球面レンズが多く用いられるようになってきており、ガラス製の非球面レンズは、加熱軟化したガラスプリフォーム材を、高精度な成形面をもつ金型でプレス成形し、金型の高精度な成形面の形状をガラスプリフォーム材に転写して得る方法、すなわち、精密プレス成形によって製造されることが主流となっている。

精密プレス成形によって得られるガラス成形品は、成形後、研削、研磨をすることなく、または、ほとんど研削、研磨をすることなく、レンズ等の最終製品として用いることできるため、精密プレス成形により、レンズ等を高い生産性の下に製造することが可能である。非球面レンズを従来の研削、研磨による方法で、大量に、しかも安価に製造することは非常に困難であるため、精密プレス成形は、ガラス製の非球面レンズを製造するのに最適な方法であり、また、その生産性が高いことから、非球面レンズに限らず、球面レンズその他の各種形状の光学素子等が、精密プレス成形によって製造されるようになりつつある。

精密プレス成形に使用するためのガラスプリフォーム材を製造する方法としては、主に二つの方法がある。

一つの方法は、例えば、特開平6-122526号公報や、特開平8-31 9124号公報に記載されているように、流出パイプ(流出管)から溶融ガラ スを流下させ、流下ガラスを成形型上に保持しつつ、流下ガラスを切断し、ガラスプリフォーム材を成形する方法や、特開平7-165431号公報に記載されているように、流量制御パイプから溶融ガラスを滴下させ、下側成形型に保持し、保持されたガラス塊に上側成形型を押し付けてガラスプリフォーム材を成形する方法等であり、これらの方法は、いずれも、溶融ガラスを熱間成形で直接、ガラスプリフォーム材を得ることができるため、プリフォーム材自体の最産性が高い。

もう一つの方法は、ガラスブロック材を切断してガラスプリフォーム材を得る方法である。この方法では、ガラスブロック材の切断工程から、レンズ等の最終製品に近い形状に加工するまでの工程が必要であったりする等、工程が増加してしまうという問題点があるが、レンズ等の最終製品に近い形状まで加工することができるため、レンズ等の種々の形状の最終製品を精密プレス成形により得る際に、精密プレス成形時の形状変化量を小さくできるというメリットがある。

精密プレス成形によって、ガラス成形品を得るにあたっては、金型の高精度な成形面をガラスプリフォーム材に転写するために、加熱軟化させたガラスプリフォーム材を高温環境下でプレス成形することが必要であるので、この際使用する金型も高温に曝され、また、金型に高いプレス圧力が加えられる。そのため、ガラスプリフォーム材を加熱軟化させる際およびガラスプリフォーム材をプレス成形する際に、金型の成形面が酸化、侵食されたり、金型成形面の表面に設けられている離型膜が損傷したりして金型の高精度な成形面が維持できなくなることが多く、また、金型自体も損傷し易い。そのようになると、金型を交換せざるを得ず、金型の交換回数が増加して、低コスト、大量生産を実現できなくなる。そこで、精密プレス成形に使用するガラスおよび精密プレス成形に使用するガラスプリフォーム材のガラスは、上記損傷を抑制し、金型の高精度な成形面を長く維持し、かつ、低いプレス圧力での精密プレス成形を可能にするという観点から、できるだけ低い転移温度(Tg)を有することが望まれている。現在、精密プレス成形に使用するガラスプリフォーム材のガラスの

転移温度(Tg)が650℃を超えると精密プレス成形が困難となるため、転移温度(Tg)が650℃以下である高屈折率低分散性ガラスが求められ、好ましくは、転移温度(Tg)が640℃以下、より好ましくは、転移温度(Tg)が630℃以下である高屈折率低分散性ガラスが求められている。また、失透が生じたガラスプリフォーム材を精密プレス成形しても失透は消失せず、失透を含むガラス成形品は、レンズ等の光学素子として使用することができないため、精密プレス成形に使用するガラスプリフォーム材のガラスは、耐失透性が優れたガラスであることが必要とされる。

非球面レンズに用いられる光学ガラスは、種々の光学定数(屈折率(n_a)およびアッペ数(v_a))を有するものが求められているが、なかでも、近年、高屈折率低分散性を有するものが求められており、特に光学設計上、アッペ数(v_a)をx 軸とし、屈折率(n_a)をy 軸とする、x-y 直交座標図 1 に示す A 点($n_a=1$. 835 、 $v_a=46$. 5)、B点($n_a=1$. 90 、 $v_a=40$. 0)、C点($n_a=1$. 90 、 $v_a=35$. 0)およびD点($n_a=1$. 835 、 $v_a=38$. 0)をA 点、B 点、C 点、D 点、A 点の順序で結ぶ直線である境界線で囲まれる範囲内(ただし境界線上を含む)(以下、上記範囲内を特定範囲内という)の屈折率(n_a)およびアッペ数(v_a)を有する高屈折率低分散性の光学ガラスが強く求められており、特に、光学定数が上記特定範囲内であり、かつ、屈折率(n_a)が 1 . 85 を超え 1 . 875 未満である光学ガラスや、光学定数が上記特定範囲内であり、かつ、アッペ数(v_a)が 39 . 5 未満である光学ガラス等が求められている。

ガラスに高屈折率を付与する成分としてカドミウム成分およびトリウム成分 が古くから知られているが、これらの成分が環境に悪影響を与える成分である ことは、周知の事実である。

また、高屈折率であり、転移温度(Tg)が低い光学ガラスとして、鉛成分を含むガラス、例えばPb〇を含むガラスが知られているが、鉛成分を含むガ

ラスは、精密プレス成形時にガラスが金型と融着しやすいために、金型を繰り返し使用することが困難であることから、精密プレス成形に使用するガラスとしては不適当である。さらに、鉛成分は環境に好ましくない影響を与える成分であり、鉛成分を含むガラスの製造、研磨等の冷間加工および廃棄等を行なうにあたっては、環境対策上の措置が必要となるという問題があり、近年、鉛を含むガラスの製造、使用等を禁止しようとする動きもある。

以上の理由から、高屈折率低分散性を有し、転移温度(Tg)が低く、かつ、 鉛を含有しない光学ガラスが強く求められている。

高屈折率低分散性の光学ガラスは、非球面レンズのみならず、球面レンズと しても光学設計上有用なため、古くから種々のガラスが提案されている。

例えば、特開昭52-14607号公報(以下公報1という)には、 B_2O_5 $-SiO_2-La_2O_3-Gd_2O_5-ZrO_2+Ta_2O_5$ 系の光学ガラスが開示されているが、公報1に開示されているガラスは屈折率が低く、上記特定範囲内の光学定数を有しておらず、上述した近年の光学設計上の要求を満たしていない。さらに、転移温度(Tg)が高いため精密プレス成形することが困難である。

特開昭52-155614号公報(以下公報2という)には、 $B_2O_3-La_2O_3-Gd_2O_3-WO_3-2rO_2+Ta_2O_6$ 系の高屈折率低分散光学ガラスが 開示されているが、公報2に具体的に開示されている、上記特定範囲内の光学 定数を有するガラスは、転移温度(Tg)が高いため精密プレス成形すること が困難である。

特公昭 54-2646 号公報には、 $SiO_2-B_2O_3-La_2O_3-Ta_2O_5+ZnO$ 系の高屈折率低分散光学ガラスが開示されているが、この公報に具体的に開示されているガラスは、転移温度(Tg)が高いため精密プレス成形することが困難である。

特開昭53-4023号公報には、 $B_2O_3-La_2O_3-HfO_2$ 系の高屈折率低分散光学ガラスが開示されているが、この公報に具体的に開示されているガラスは、転移温度(Tg)が高いため精密プレス成形することが困難である。

特開昭54-90218号公報(以下公報3という)には、 $SiO_2-B_2O_3-La_2O_3-WO_5-Ta_2O_5-Gd_2O_3-ZrO_2$ 系の高屈折率低分散の光学ガラスが開示されているが、この公報に具体的に開示されているガラスは、転移温度(Tg)が高いため精密プレス成形することが困難である。

特別昭52-129716号公報および特公昭54-6042号公報(以下、特公昭54-6042号公報を公報4という)には、 $B_2O_3-La_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2-WO_3-Ta_2O_5+Nb_2O_5+TiO_2$ 系の高屈折率低分散光学ガラスが閉示されているが、特開昭52-129716号公報のガラスおよび公報4のガラスは、共に、転移温度(Tg)が高いため精密プレス成形することが困難である。

特開昭 60-46948 号公報には、 $SiO_2-B_2O_3-La_2O_3-Yb_2O_3-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ 系の高屈折率低分散光学ガラスが開示されているが、この公報に具体的に開示されているガラスは、転移温度(Tg)が高いため精密プレス成形することが困難である。

特開昭60-221338号公報には、 $B_2O_3-La_2O_3-Y_2O_3-2$ 価金属酸化物 $-Li_2O$ 系の、低い転移温度(Tg)を有する光学ガラスが開示されているが、この公報に具体的に開示されているガラスは、上記特定範囲内の光学定数を有しておらず、上述した近年の光学設計上の要求を満たしていない。

特開昭62-100449号公報には、B₂O₃-La₂O₃-2nO-Li₂O
-Sb₂O₃ 系の、低い転移温度(Tg)を有する光学ガラスが開示されているが、このガラスは、Sb₂O₃ を必須成分として多く含有しているため、溶融ガラスを熱間成形してガラスプリフォーム材を得る際に、溶融ガラスの表面層からSb₂O₃ 成分が選択的に揮発してガラスプリフォーム材に表面脈理が生じやすく、表面脈理が生じたガラスプリフォーム材を精密プレス成形しても表面脈理は消失せず、表面脈理のあるガラス成形品は、レンズ等の光学素子として使用することができないため、精密プレス成形に使用するガラスプリフォーム材として適していない。さらに、ガラスプリフォーム材を精密プレス成形する際にも、ガラスプリフォーム材の表面層からSb₂O₃ 成分が選択的に揮発して金型の成形面に付着して金型成形面に曇りが生じ、曇りが生じた金型を繰り返し

使用すると、ガラス成形品の表面に金型の曇りそのものが転写されたり、ガラス成形品の表面に金型の曇りのパターンが転写されたりするという問題があり、これらの問題が生じたガラス成形品は、レンズ等の光学素子として使用することができないため、このガラスは、精密プレス成形によるレンズ等の光学素子の量産に適していない。しかもこの公報に具体的に開示されているガラスは、上記特定範囲内の光学定数を有しておらず、上述した近年の光学設計上の要求を満たしていない。

特開平8-217484号公報(以下公報 5 という)には、 B_2O_3 -La $_2O_3$ -Lu $_2O_3$ -Lu $_2O_3$ 系の光学ガラスが開示されているが、このガラスは、原料価格が著しく高いLu $_2O_3$ を必須成分としているため、非常に生産コストが高いガラスであり、実用性が乏しい。また、公報 5 に具体的に関示されているガラスのうち、上記特定範囲内の光学定数を有しているガラスは、転移温度(Tg)が高く、精密プレス成形することが困難である。

特開2001-348244号公報(以下、公報6とする)には、ガラス転移点(Tg)が700C以下であり、高屈折率、低分散の光学特性を有する光学ガラスが開示されているが、この公報に具体的に開示されているガラスは、ガラス転移点(Tg)、すなわち、転移温度(Tg)が高く、精密プレス成形することが困難である。

特開2003-267748号公報(以下、公報7とする)には低いTgを有する高屈折率低分散ガラスが開示されているが、この公報に具体的に開示された上記特定範囲内の光学定数を有する光学ガラスは耐失透性が悪いため、プリフォームを製造し難いという欠点があり、また、WO3あるいはTiO2を多量に含んでいるため、可視短波長領域における透過率が悪くなるという欠点がある。

以上のように、従来の高屈折率低分散性光学ガラスは、主として、転移温度 (Tg) は低いが、近年強く求められている前記特定範囲の光学定数を有していない、あるいは、前記特定範囲の光学定数を有していても転移温度 (Tg) が高く精密プレス成形が困難であるという問題等を有している。

発明の概要

本発明の目的は、前記従来の技術に記載した光学ガラスに見られる諸欠点を総合的に解消し、前記特定範囲の光学定数を有し、かつ、転移温度(Tg)が低く、精密プレス成形に使用するガラスプリフォーム材、および精密プレス成形に適し、かつ、カドミウム成分、トリウム成分、鉛成分を含有せず、環境負荷の少ない光学ガラスを提供することにある。

本発明者は、上記課題を解決するために、鋭意試験研究を重ねた結果、特定 範囲の光学定数を有し、精密プレス成形が可能な低い転移温度(Tg)を有し、 精密プレス成形に使用するガラスプリフォーム材、および精密プレス成形に適 した光学ガラスが得られることを見出し、以下に構成される発明をなすに至っ た。

本発明の第1の側面によると、本発明の光学ガラスは、アッベ数(ν_d)をx軸とし、屈折率 (n_a) をy軸とする、x-y直交座標図である図1に示す A点 ($n_d=1$.835、 $\nu_d=46$.5)、B点 ($n_d=1$.90、 $\nu_d=40$.0)、 C点 ($n_d=1$.90、 $\nu_d=35$.0) およびD点 ($n_d=1$.835、 $\nu_d=38$.0) をA点、B点、A点の順序で結ぶ直線である境界線で囲まれる範囲内(ただし境界線上を含む)の屈折率(n_d)およびアッベ数(ν_d)を有し、質量%で、

SiO₂ 0.1~8%

B₂O₃ 5~20%未満

La₂O₃ 15~50%

Gd₂O₃ 0.1~30%

GeO₂ 0~10%

Nb₂O₅ 0~8%

ただし、G d₂O₃+G e O₂+N b₂O₅ の合計量が10%を超え30%まで

 Yb_2O_3

0~5%

TiO2

0~1%

ZrO2

0~8%

T a 2 O5

10%を超え25%まで

WO3

0~10%

ZnO

0~15%

RO

0~5%

ただし、ROは、CaO、SrOおよびBaOから選ばれる1種または2種以上

Li2O

0.5%を超え3%未満

Sb2O3

0~1%

および上記各金属元素の1種または2種以上の酸化物の一部または全部と置換した弗化物のFとしての合計量が $0.1\sim6$ %の範囲の各成分を含有し、鉛、カドミウム、トリウム、 Y_2O_3 、 P_2O_5 および TeO_2 を含まず、転移温度(Tg)が $550\sim650$ ℃の範囲である。

好ましくは、前記光学ガラスは、質量%で、 SiO_2 が $0.1\sim5.5%$ 未満である。

好ましくは、前記光学ガラスは、質量%で、Li₂Oが1%を超え3%未満である。

前記光学ガラスは、屈折率 (ng) が1.875未満であってもよい。

前記光学ガラスは、屈折率 (n_a) が 1 . 8 7 5 以上であってもよい。

前記光学ガラスは、屈折率 (n,) が1.85を超えてもよい。

前記光学ガラスは、アッベ数 (va) が39.5未満であってもよい。

前記光学ガラスは、アッベ数 (ν。) が39.5以上であってもよい。

好ましくは、前記光学ガラスは、転移温度 (Tg) が640℃以下である。

より好ましくは、前記光学ガラスは、転移温度(Tg)が630℃以下である。

本発明の第2の側面によると、本発明の光学ガラスは、アッペ数(ν_a)をx軸とし、屈折率 (n_a) をy軸とする、x-y直交座標図である図1に示すA点 ($n_a=1$.835、 $\nu_a=46$.5)、B点 ($n_a=1$.90、 $\nu_a=40$.0)、C点 ($n_a=1$.90、 $\nu_a=35$.0) およびD点 ($n_a=1$.835、 $\nu_a=38$.0) をA点、B点、C点、D点、A点の順序で結ぶ直線である境界線で囲まれる範囲内(ただし境界線上を含む)の屈折率(n_a)およびアッペ数(ν_a)を有し、質量%で、

S i O₂

 $0.1 \sim 8\%$

в, О,

5~20%未満、

La20,

15~50%

G d, O,

0.1~30%

Ta, O5

10%を超え25%まで、及び

Li₂O

0.5%を超え3%未満、

並びに

GeO2

0~10%及び/又は

Nb2O5

0~8%

ただし、G d $_2$ O_3 + G e O_2 + N b $_2$ O_5 の合計量が 1 0 %を超え 3 0 %までであり、及び/又は

 Yb_2O_3

0~5%及び/又は

TiO2

0~1%及び/又は

ZrO2

0~8%及び/又は

WO3

0~10%及び/又は

ZnQ

0~15%及び/又は

RO

 $0 \sim 5\%$

ただし、ROは、CaO、SrOおよびBaOから選ばれる1種または2種以上、及び/又は

Sb₂O₃

0~1%及び/又は

Lu₂O₃

0~0.5%未満

好ましくは、前記光学ガラスは、質量%で、 SiO_2 が $0.1\sim5.5%$ 未満である。

好ましくは、前記光学ガラスは、質量%で、Li₂Oが1%を超え3%未満である。

前記光学ガラスは、屈折率 (na) が1.875未満であってもよい。

前記光学ガラスは、屈折率 (n_d) が 1. 8 7 5 以上であってもよい。

前記光学ガラスは、屈折率 (n_d) が1.85を超えてもよい。

前記光学ガラスは、アッベ数 (να) が39、5未満であってもよい。

前記光学ガラスは、アッベ数 (να) が39.5以上であってもよい。

好ましくは、前記光学ガラスは、転移温度(Tg)が640℃以下である。

より好ましくは、前記光学ガラスは、転移温度(Tg)が630℃以下である。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の光学ガラスが有する光学定数(アッベ数(ν_a)および、屈 折率 (n_a))の範囲を示す、アッベ数 (ν_a) を x 軸とし、屈折率 (n_a) を y 軸とする、x-y 直交座標図である。

本発明の好ましい実施例

本発明の光学ガラスの各成分の組成範囲を質量%で前記のとおり、限定した 理由を以下に述べる。

SiO₂成分は、本発明の光学ガラスにおいてガラスの粘度を高め、耐失透性を向上させるのに有効な成分であり、その量が0.1%未満では上記効果を十分に得ることが困難である。また、過剰に含有すると転移温度(Tg)が高くなるため好ましくない。本発明の光学ガラスにおいて十分な耐失透性と所望の低い転移温度(Tg)を有するガラスを得やすくするためには、好ましくは0.1%、より好ましくは0.5%、最も好ましくは1%を下限として含有し、好ましくは8%、より好ましくは6%を上限として含有し、最も好ましくは5.5%未満含有する。

B,O,成分は、ランタン系ガラスである本発明の光学ガラスにおいて、ガラス形成酸化物成分として欠かすことのできない成分である。しかし、その量が5%未満では耐失透性が不十分となり、20%以上では化学的耐久性が悪くな

る。従って本発明の光学ガラスにおいては、好ましくは5%、より好ましくは6%、最も好ましくは8%を下限として含有し、好ましくは20%未満、より好ましくは19%を上限として含有する。

La2Os 成分は、ガラスの屈折率を高め、低分散化させるのに有効であり高屈折率低分散性を有する本発明のガラスに欠かすことのできない成分であるが、その量が15%未満ではガラスの光学定数の値を前記特定範囲内に維持することが困難である。逆に過剰に含有させると耐失透性を悪化させる。したがって、ガラスの光学定数の値を前記特定範囲内に維持しつつ、特に良好な耐失透性を維持するためには、好ましくは15%、より好ましくは18%、最も好ましくは20%を下限として含有し、好ましくは50%、より好ましくは47%未満、最も好ましくは45%を上限として含有する。

 Gd_2O 、成分は、ガラスの屈折率を高め、低分散化させるのに有効である。しかし、その量が0.1%未満では上記効果が充分ではなく、過剰に含有させると逆に耐失透性が悪くなる。従って本発明の光学ガラスにおいては、好ましくは0.1%、より好ましくは0.5%、最も好ましくは1%を下限として含有し、好ましくは30%、より好ましくは28%未満、最も好ましくは25%を上限として含有する。

N $_{1}$ O $_{5}$ 成分は、屈折率を高め、化学的耐久性および耐失透性を改善する効果があるが、過剰に添加すると逆に耐失透性が悪くなる。従って、特に上記効果を得やすくするためには、その量を $_{1}$ 0.1%以上とすることがより好ましく、良好な耐失透性を維持するためには好ましくは $_{1}$ 8%、より好ましくは $_{2}$ 7%、最も好ましくは $_{3}$ 8%を上限として含有される。

 $G e O_2$ 成分は、屈折率を高め、耐失透性向上させる効果を有する成分であるが、原料が非常に高価である。従って、好ましくは10%、より好ましくは8%、最も好ましくは6%を上限として含有される。

また、Gd₂O₃、Nb₂O₆ およびGeO₂ 成分の合計量が10%未満では、耐失透性が不十分となる。また、これら3成分の合計量が30%を超えると、やはり耐失透性が悪くなる。しかも、これらの3成分はいずれも原料が高価な成分であるため過剰の添加はコストが高くなり好ましくない。従って本発明の

光学ガラスにおいてはGd。O3、Nb2O5 およびGeO2 成分の合計量は好ましくは10%より多く、より好ましくは10.5%以上、最も好ましくは11%以上となり、当該合計量が好ましくは30%以下、より好ましくは28%以下、最も好ましくは25%以下となるように調節される。

Y b₂O₃ 成分は、ガラスの屈折率を高め、低分散化させるのに有効である。 しかし、過剰に添加すると耐失透性が悪くなる。従って本発明の光学ガラスに おいては好ましくは5%、より好ましくは4%、最も好ましくは3.5%を上 限として含有する。

TiO₂成分は、光学定数を調整し、耐失透性を改善する効果がある。しかし、 過剰に添加すると耐失透性が悪くなる。従って本発明の光学ガラスにおいては 好ましくは1%、より好ましくは0.8%、最も好ましくは0.5%を上限と して含有される。

ZrO₂成分は、光学定数を調整し、耐失透性を改善し、化学的耐久性を向上させる効果があるが、過剰に添加させると逆に耐失透性が悪くなるうえ、転移温度(Tg)を所望の低い値に維持し難くなる。従って、本発明の光学ガラスにおいては好ましくは8%、より好ましくは8%未満、最も好ましくは7.5%を上限として含有される。特に上記効果を得やすくするためには、その量を0.1%以上とすることがより好ましい。

Ta₂O₅ 成分は、屈折率を高め、化学的耐久性および耐失透性を改善する効果があるが、その量が10%以下では顕著な効果が見られず、25%を超えると逆に耐失透性が悪くなる。

従って、本発明において所望の屈折率を維持しつつ、十分な化学的耐久性および耐失透性を有する光学ガラスを得るためには、その量が10%を超えることが好ましく、14%以上であることがより好ましく、その量が19%を超えることが最も好ましい。またその上限は25%とする。

WO,成分は、光学定数を調整し、耐失透性を改善する効果があるが、過剰に 含有すると逆に耐失透性や可視域の短波長域の光線透過率が悪くなる。従って 本発明においては、好ましくは10%、より好ましくは8%、最も好ましくは 6%を上限として含有する。特に、可視域の短波長域の光線透過率が優れたガ ラスを得やすくするためには、その量を2%未満とすることが好ましい。

ZnO成分は、転移温度(Tg)を低める効果が大きい成分であるが、過剰に含有すると耐失透性が悪くなる。従って本発明においては、好ましくは15%、より好ましくは13%、最も好ましくは10%を上限として含有する。また、特に上記効果を得やすくするためには、その量を0.1%以上とすることがより好ましい。

CaO、SrOおよびBaO成分から選ばれる1種または2種以上の成分であるRO成分は光学定数の調整に有効であるが、その量、すなわち、CaO、SrOおよびBaO成分の合計量が5%を超えると耐失透性が悪くなる。従って、本発明の光学ガラスにおいてはCaO、SrOおよびBaO成分の合計量が好ましくは5%、より好ましくは4%、最も好ましくは3%を上限として含有する。

Li₂O成分は、転移温度(Tg)を大幅に下げ、かつ、混合したガラス原料の溶融を促進する効果を有するが、0.5%以下ではこれらの効果が不十分であり、過剰に含有すると逆に耐失透性が急激に悪化する。従って、本発明に光学ガラスにおいては3%未満含有し、より好ましくは2.5%、最も好ましくは2%を上限として含有する。さらに転移温度(Tg)が低いガラスを得やすくするためには、その量が0.5%より多く含有し、より好ましくは0.6%以上含有し、最も好ましくは1%より多く含有する。

Sb₂O₃ 成分は、ガラス溶融時の脱泡添加しうるが、その量は好ましくは1%、 より好ましく0.8%、最も好ましくは0.5%を上限として含有する。

 Lu_2O_3 成分は、本願発明の組成系において微量添加させることにより耐失透性を向上させることができる。 Lu_2O_3 成分は原料価格が著しく高いため過剰に添加すると生産コストが高くなり実用的でなくなり、さらに耐失透性を悪化させるという不利益がある。従って本発明においては、好ましくは0.5%未満含有し、より好ましくは0.4%を上限として含有する。

F成分は、ガラスの分散を低くしつつ、転移温度(Tg)を低下させ、耐失 透性を向上させるために有効であり、特にF成分を La_2O_3 成分と共存させる ことにより、前記特定範囲内の光学定数を有し、かつ、精密プレス成形が可能な低い転移温度(Tg)を有する、高屈折率低分散性の光学ガラスを得ることができることを見出した点で、F成分は、本発明において非常に重要な成分である。

上述した各金属元素の1種または2種以上の酸化物の一部または全部と置換した弗化物のFとしての合計量が0.1%未満ではF成分の上記諸効果が不十分であり、6%を超えるとF成分の揮発量が多くなり、均質なガラスを得にくくなる。また、上記諸効果を得やすくするために、本発明の光学ガラスにおいては、好ましくは6%、より好ましくは5.5%、最も好ましくは5%を上限とし、好ましくは0.1%、より好ましくは0.2%。最も好ましくは0.5%を下限として含有する。

次に、本発明の光学ガラスに含有させるべきではない成分について説明する。 鉛成分は、上述したように、精密プレス成形時に金型と融着しやすい成分であ るという問題ならびにガラスの製造のみならず、研磨等のガラスの冷間加工お よびガラスの廃棄に至るまで、環境対策上の措置が必要となり、環境負荷が大 きい成分であるという問題があるため、本発明の光学ガラスに含有させるべき ではない。

カドミウム成分およびトリウム成分は、共に、環境に有害な影響を与え、環境負荷の非常に大きい成分であるため、本発明の光学ガラスに含有させるべきではない。

 P_2O_5 は、本発明の光学ガラスに含有させると、耐失透性を悪化させやすいので P_2O_5 を含有させることは好ましくない。

Y₂O₃ は、本発明の光学ガラスに含有させると、意外にも耐失透性を悪化させることを見出した成分であり、本発明の光学ガラスに含有させるべきではない。

TeO₂は、白金製の坩堝や、溶融ガラスと接する部分が白金で形成されている溶融槽でガラス原料を溶融する際、テルルと白金が合金化し、合金となった 箇所は耐熱性が悪くなるため、その箇所に穴が開き溶融ガラス流出する事故が おこる危険性が憂慮されるため、本発明の光学ガラスに含有させるべきではない。

実施例:

以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

本発明のガラスの実施例(No. $1 \sim$ No. 32)の組成を、これらのガラスの屈折率(nd)、アッベ数(νd)および転移温度(Tg)とともに表 $1 \sim$ 表 6 に示す。

また、比較例のガラス(No. A \sim No. H)の組成を、これらのガラスの 屈折率(nd)、アッペ数(vd)および転移温度(Tg)とともに表 $7\sim$ 表 8 に示す。

また、表 9 に本発明の実施例 (No. 17、25、28 および30) と比較例 (No. 1、J、KおよびL) の失透試験の結果を示す。

表1

		<u> </u>								
实施例										
	組成(質量%)									
No.	No. 1 2 3 4 5 6									
SiO ₂	5.49	5.39	5.39	1.77	1.56	5.44				
B,O,	12.51	10.76	10.35	19.94	19.71	10.30				
ia,O,	36.81	37.94	38.55	39.53	40.38	38.55				
Gd _z O _s	16.37	16.08	16.08	9.02	4.92	14.05				
ZrO,	6.22	7.13	7.13	6.40	6.36	7.12				
Nb ₂ O ₅	1.04	1.02	2.04	1.54	5,09	2.04				
Ta ₂ O ₅	19.38	19,54	18.02	15.86	15.77	18.02				
ZnO	1.04	1.02	1.02	5.12	5.09	1.02				
Ll ₂ O	1,04	1.02	1.32	0.72	1,02	1.32				
Sb ₂ O ₃	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10				
GeO,						2.04				
Gd ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ +GeO ₂	17.41	17.10	18.12	10.56	10.01	.18.13				
合計量	100	100	100	100	100	100				
F	3.63	1.78	1.78	4.02	2.96	1.78				
nd	1.852	1.879	1.880	1.838	1.851	1.878				
νd	41.6	40.6	40.3	42.7	40.3	40.1				
	610	630	613	592	583	621				
18(0)	1 010	1 000	<u>````</u>	1						

表 2

実施例										
	組成(質量%)									
No.	7	8	9	10	11	12				
SiO,	5.44	1.56	5.44	5.44	5.44	5.44				
B,O,	10.30	16.88	10.30	10.30	10.30	10.30				
Le ₂ O ₂	38.05	38.15	38.05	38.05	38.05	38.05				
Gď₀	14.05	10.18	13.03	13.74	10.74	12.74				
Yb ₂ O ₃					3.00	•				
TiO ₂						1.00				
ZrO ₂	6.10	6.35	7.12	6.10	6.10	6.10				
Nb ₂ O ₆	2.55	5.09	2.55	2.55	2.55	2.55				
Ta₂O₅	20.05	15.78	20.05	20.36	20.36	20.36				
ZnQ		5.09								
ц,о	1.32	1.02	1.32	1.32	1.32	1.32				
Sb ₂ O ₃	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10				
GeO _t	2.04		2.04	2.04	2.04	2.04				
Gd ₂ O ₅ +Nb ₂ O ₅ +GeO ₂	18.64	15,27	17.62	18.33	15.33	17.33				
合計量	100	100	100	100	100	100				
F	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78				
nd	1.881	1.874	1.885	1.882	1.880	1.887				
νd	39.7	40,1	39.3	39.4	39.5	39.1				
Tg(℃)	630	595	628	627	625	629				

表 3

実施例							
	組成	(質量%)					
No.	13	14	15	16	17		
SiO,	5.44	5.44	5.44	5.44	4.09		
В,О,	10.30	10.30	10.30	10.30	13.23		
La _z O _s	58.05	38.05	38.05	38.05	35.50		
Gd ₂ O ₃	10.74	10.74	10.74	10.74	7.13		
ZrO ₂	6.10	6.10	6.10	6.10	6.35		
Nb _g O ₆	2.55	2.55	2.55	2.55	5.09		
Ta ₂ O ₅	18.36	20.36	20.36	20.36	20.36		
wo,	5.00						
ZnQ					5.09		
CaO		3.00					
\$rO			3.00				
ВаО				3.00	-		
Li₂O	1.32	1.32	1.32	1.32	1.02		
Sb ₂ O ₃	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10		
GeO,	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04		
Gd ₂ O ₂ +Nb ₂ O ₅ +GeO ₂	15.33	15.33	15.33	15.33	14.26		
合計量	100	100	100	100	100		
^ F	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78		
nd	1.881	1.874	1_874	1.874	1.882		
νd	39.0	39.5	39.5	39.5	37.9		
Tg(℃)	622	619	620_	618	604		

表 4

42.7										
実施例										
組成(質量%)										
No.	No. 18 19 20 21 22									
SiO ₂	5.44	5.44	5.45	1.56	2.67					
B ₂ O ₂	12.34	12.34	9.28	14.14	14.65					
La ₂ O ₂	37.03	32.03	39.06	39.67	37.54					
Gd ₂ O ₃	13.03	13.03	11.71	7.13	5.09					
ZrO,	6.10	6.10	6.10	6.35	6.35					
Nb ₂ O ₅	2.55	2.55	2.55	5.09	5.09					
Ta _g O ₅	19.34	19.34	20,36	15.78	20.36					
ZnQ	3.05	8.05		5.09	5.09					
Li ₂ O	1,02	1.02	1.32	1.02	1.02					
Sb ₂ O ₂	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10					
GeO,			4.07	4.07	2.04					
Gd ₂ O ₂ +Nb ₂ O ₈ +GeO ₂	15.58	15.58	18.33	16.29	12.22					
合計量	100	100	100	100	100					
F	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78					
nd	1.873	1.861	1.884	1.882	1.881					
νd	40.0	39.8	39.2	38.6	38.0					
Tg(℃)	612	580	630	591	601					

表 5

実施例								
組成(質量%)								
No.	23	24	25	26	27			
SiO ₂	5.39	5.39	5.39	5.45	5.45			
В,О,	12.28	12.28	12.28	10.71	12.34			
La ₂ O ₂	37.94	37.94	37.94	37.33	37.03			
Gd₂O₃	8.45	8.24	8.65	13.03	13.03			
2,0,	6,11	6.11	6.11	6.11	6.11			
Nb ₂ O ₅	1,02	1.02	1.02	2.04	2.04			
Ta ₂ O ₆	19.85	19.85	19.85	19.54	19.85			
ZnO	5.60	5.60	5.60	5.09	3.05			
Li ₂ O	1.02	1.02	1.02	0,61	1.02			
Sb ₂ O ₃	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10			
GeO,	2.04	2.04	2.04					
Lu₂O₃	0.20	0.41						
Gd ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ +GeO ₂	11.50	11.30	11.70	15.06	15.06			
合計量	100	100	100	100	100			
F	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78			
nd	1.864	1.864	1.864	1.884	1.867			
νd	40.6	40.6	40.6	39.6	40.4			
Tg(℃)	607	607	608	614	610			

表 6

									
実施例									
組成(質量%)									
									
No.	28	29	30	31	32				
SiO ₂	5.45	5,45	5.45	3.41	5.45				
8203	12.34	12.01	13.54	15.57	13.23				
La ₂ O ₂	37.23	32.57	32.06	33.59	32.88				
Gd ₂ O ₃	10.99	10.18	10.18	10.18	10.18				
ZrO ₂	6.11	6.11	6.11	6.11	6.11				
Nb₂O₅	1.53	2.04	3.05	1.53	2.54				
Ta ₂ O ₅	19.85	19.85	19.85	19.85	19.85				
WO ₃	0.00	2.44	2.44	2.44	2.44				
ZnO	5.60	5.60	5.60	5.60	5.60				
Li ₂ O	0.81	1.63	1,63	1.63	1.63				
Sb ₂ O ₃	0.10	0.10	0,10	0.10	0.10				
GeO ₂		2.04							
Lu _g O _g									
Gd ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅ +GeO ₂	12.52	14.25	13.23	11.70	12.72				
合計量	100	100	100	100	100				
F	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78				
nd_	1.867	1.859	1.857	1.853	1.855				
νd	40.4	39.3	39.0	40.0	39.4				
Tg(℃)	608	577	576	570	579				

表 7

	比较例									
	組成(質量%)									
No.	A	8	С	D	E	F	G			
SiO ₂	12.00	5.00	6.00	4.50	4.49	3.00	3.00			
В,О,	11.90	16.30	11.00	15.50	14.97	16.30	17.00			
AĻO,	1.00									
Y,O,		8.60	5.00			2.00	2.00			
La,O,	32.00	38.40	33.00	35.00	35.43	45.00	46.40			
Gd ₂ O ₂	33.00	9.60	25.00	10.00	7.98					
ZrŌ,	2.00	5.00	4.00	5.00	4.99	5.00	3.00			
Nb ₂ O ₅		-				3.00	7.00			
Ta ₂ O ₅	7.10	15.70	9.00	25.00	21.16	11.00	9.30			
WO ₃		1_40	7.00	5.00	4.99	11.70	12.30			
ZnQ					1.80	1.00				
Li,O	1.00				0.20					
РЬО					3.99					
Yb,O,						2.00				
合計量	100	100	100	100	100	100	100			
F ₂	3.63									
nd	1.804	1.851	1.882	1.872	1.875	1.881	1.884			
γd	47.2	42.9	40.6	38.6	37.8	37.7	36.4			
Tg(°C)	673	709	739	701	655	675	674			

表 8

比較例						
組成(質量%)						
No.	н					
SiO ₂	2.00					
B,O,	10.00					
La ₂ O ₃	40.00					
Gd ₂ O ₃	10.00					
Ի ո³Q³	5.00					
ZrO ₂	2.50					
Nb ₂ O ₅	1.00					
Ta ₂ O ₅	18.50					
ZnO.	1.00					
GeO ₂	10.00					
合計量	100					
nd	1.894					
νd	40.9					
Tg(℃)	707					

表1~表6に示した本発明の実施例の光学ガラス(No.1~No.32)は、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、弗化物等の通常の光学ガラス用原料を表1~表6に示した各実施例の組成の割合となるように秤量し、混合し、300 ccの白金るつぼに投入し、組成による溶融性に応じて、1200~1400℃で、3~6時間溶融、清澄、攪拌して均質化した後、金型等に鋳込み徐冷することにより得ることができた。

表1~表6に見られるとおり、本発明の実施例の光学ガラス(No.1~No.

32)はすべて、上記特定範囲内の光学定数(屈折率 (n_a)およびアッベ数 (ν_a))を有し、転移温度 (Tg)が550~650℃の範囲にあり、精密プレス成形に使用するガラスプリフォーム材および精密プレス成形に適していることが分かる。

これに対し、表 7 および表 8 に示すとおり、比較例No. A (前記公報1の実施例6)のガラスは、フッ素を含有しているが、転移温度(Tg)が650℃を超えており、精密プレス成形が困難であり、また、前記特定範囲の光学定数を有していない。また、比較例No. B (前記公報2の実施例1)、比較例No. C (前記公報2の実施例2)、比較例No. E (前記公報3の実施例2)、比較例No. E (前記公報3の実施例5)、比較例No. F (前記公報4の実施例2)、比較例No. G (前記公報4の実施例3)および比較例No. H (前記公報5の実施例4)のガラスは、いずれも前記特定範囲の光学定数を有しているものの、転移温度(Tg)が650℃を超えており、精密プレス成形が困難である。

ここで比較例 I として使用した試料は実施例 170 L a_2 O $_3$ を Y_2 O $_3$ で 4 . 58 質量% 置換したものであり、比較例 J、K、L はそれぞれ前記公報 70 実施例 23、28 (mol%表記のため表記のため、wt%に変換して示す)および前記公報 60 実施例 4 と同一組成である。

上記操作の結果、失透が生じたものには×、生じなかったものを〇で示す。 表9に示されるように、本発明の各実施例のガラス融液は、比較例 I ~ L に比べ耐失透性に優れていることがわかる。特に実施例 1 7 と比較例 I から Y 2 O 3 を含有させると耐失透性が悪化することが分かる。

表 9

	实施例 17	実施例 25	突旋例 28	実施例 30	比較例 I	比較例 J	比較例 K	比較例
SiO _t	4.09	5.39	5.39	5.45	4.09	5.99	5,95	7.30
B ₂ O ₃	13.23	12.28	12.34	13.54	13.23	10.75	10.33	9.40
Y ₂ O ₃	·				4.58	·		
La ₂ O ₃	35.50	37.94	37.23	32.06	30,92	25.97	25.79	45.8D
Gd ₂ O ₃	7.13	8.65	10.99	10.18	7.13	28.90	28.69	10,00
ZrO,	6.35	6.11	6,11	6.11	6.35	3.07	3.66	7.20
Nb _z O _s	5.09	1.02	1.53	3.05	5,09			1,20
Ta ₂ O ₅	20.36	19.85	19.85	19.85	20.36	9.90	10.93	13.90
wo,				2.44		6.93	6.89	
ZnO	5.09	5.6	5.6	5.6	5.09	7.3	6.44	5,00
Li ₂ O	1.02	1.02	0.81	1.63	1.02	1.19	1.33	
Sb.O.	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	·		0.20
GeO,	2.04	2.04			2.04			
合計	100	100	100	100	100	100	100	100
F	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78			
失透試験								
1200℃	データ なし	0	0	0	データなし	×	×	×
	データ				データなし			
1180℃	なし	0	0	0_	146	×	×	×
1150℃	0_	×	0_	0	×	×	- ×	×

明細書、特許請求の範囲、図面、要約を含む2002年12月17日に出願された日本特許出願No. 2002-365851のすべての開示は、そのまま本出願の一部として組み入れられる。

クレーム:

1. アッペ数 (ν_a) を x 軸 と し、屈折率 (n_a) を y 軸 と する、 x ー y 直交座標図である図 1 に示す A 点 $(n_a=1.835, \nu_a=46.5)$ 、 B 点 $(n_a=1.90, \nu_a=35.0)$ および D 点 $(n_a=1.835, \nu_a=38.0)$ を A 点、 D 点、 D

 $S i O_2$ 0. 1~8% $B_2 O_3$ 5~20%未满 $L a_2 O_3$ 15~50% $G d_2 O_3$ 0. 1~30% $G e O_2$ 0~10% $N b_2 O_5$ 0~8%

ただし、G d₂O₃+G e O₂+N b₂O₃ の合計量が10%を超え30%まで

 $Y b_2 O_3$ $0 \sim 5 \%$ $T i O_2$ $0 \sim 1 \%$ $Z r O_2$ $0 \sim 8 \%$

Ta₂O₅ 10%を超え25%まで

 WO_3 0~10% 2 nO 0~15% $0 \sim 5 \%$

ただし、ROは、CaO、SrOおよびBaOから選ばれる1種または2種以上

Li₂O 0.5%を超え3%未満 Sb₂O₃ 0~1%

および上記各金属元素の1種または2種以上の酸化物の一部または全部と置換した弗化物のFとしての合計量が $0.1\sim6$ %の範囲の各成分を含有し、鉛、カドミウム、トリウム、 Y_2O_3 、 P_2O_5 および TeO_2 を含まず、転移温度(Tg)が $550\sim650$ の範囲である光学ガラス。

- 2. 質量%で、SiO₂が0.1~5.5%未満であるクレーム1の光学ガラス。
- 3. 質量%で、Li₂Oが1%を超え3%未満であるクレーム1の光学ガラス。
 - 4. 屁折率 (n₄) が1.875未満であるクレーム1の光学ガラス。
 - 5. 屈折率 (n₄) が1.875以上であるクレーム1の光学ガラス。
 - 6. 屈折率 (n_d) が1. 85を超えるクレーム1の光学ガラス。
 - 7. アッベ数 (v_a) が39. 5未満であるクレーム1の光学ガラス。
 - 8. アッベ数 (v_a) が39.5以上であるクレーム1の光学ガラス。
 - 9. 転移温度 (Tg) が640℃以下であるクレーム1の光学ガラス。
 - 10. 転移温度 (Tg) が630℃以下であるクレーム1の光学ガラス。
- 11. 質量%で、Li₂Oが1%を超え3%未満であるクレーム2の光学ガラス。
 - 12. アッベ数 (ν。) が39. 5以上であるクレーム4の光学ガラス。
 - 13. 屈折率 (n_d) が1. 85を超えるクレーム12の光学ガラス。
 - 14. アッベ数 (v_d) が39.5未満であるクレーム5の光学ガラス。

15. アッペ数 (ν_d) を x 軸とし、屈折率 (n_d) を y 軸とする、 x - y 直交座標図である図 1 に示すA 点 $(n_d=1.835, \nu_d=46.5)$ 、B 点 $(n_d=1.90, \nu_d=40.0)$ 、C 点 $(n_d=1.90, \nu_d=35.0)$ および D 点 $(n_d=1.835, \nu_d=38.0)$ を A 点、B 点、C 点、D 点、A 点の順序で結ぶ直線である境界線で囲まれる範囲内(ただし境界線上を含む)の屈 折率 (n_d) およびアッペ数 (ν_d) を 有し、質量%で、

SiO2

0. 1~8%

B, O,

5~20%未満、

La2O3

15~50%

Gd₂O₉

0.1~30%

Ta₂O₅

10%を超え25%まで、及び

Li₂O

0.5%を超え3%未満、

並びに

GeO2

0~10%及び/又は

Nb,O5

0~8%

ただし、 $Gd_2O_3+GeO_2+Nb_2O_6$ の合計量が10%を超え30%までであり、及び/又は

Yь,О,

0~5%及び/又は

TiO2

0~1%及び/又は

2 r O2

0~8%及び/又は

wO.

0~10%及び/又は

Z n O

0~15%及び/又は

RO

0~5%

ただし、ROは、CaO、SrOおよびBaOから選ばれる1種または2種以上、及び/又は

Sb,O,

0~1%及び/又は

Lu₂O₃

0~0.5%未満

並びに上記各金属元素の1種または2種以上の酸化物の一部または全部と置換

した 弗化物のFとしての合計量が $0.1\sim6$ %の範囲の各成分を含有し、鉛成分、カドミウム成分、トリウム成分、 Y_2O_3 、 P_2O_6 および TeO_2 を含まず、転移 温度(Tg)が $550\sim650$ ℃の範囲である光学ガラス。

- 1 6. 質量%で、SiO₂が0.1~5.5%未満であるクレーム15の光 学ガラス。
- 17. 質量%で、Li₂Oが1%を超え3%未満であるクレーム15の光学 ガラス。
 - 18. 屈折率 (n_a) が1.875未満であるクレーム15の光学ガラス。
 - 19. 屈折率 (n_d) が1.875以上であるクレーム15の光学ガラス。
 - 20. 屈折率 (n_d) が1.85を超えるクレーム15の光学ガラス。
 - 21. アッベ数 (〃゚) が39. 5未満であるクレーム15の光学ガラス。
 - 22. アッベ数 (ν_a) が 39. 5以上であるクレーム <math>15 の光学ガラス。
 - 23. 転移温度 (Tg) が640℃以下であるクレーム15の光学ガラス。
 - 24、 転移温度(Tg)が630℃以下であるクレーム15の光学ガラス。
- 25. 質量%で、Li₂Oが1%を超え3%未満であるクレーム16の光学 ガラス。
 - 26. アッベ数 (ν₄) が39. 5以上であるクレーム18の光学ガラス。

- 27. 屈折率(n』)が1.85を超えるクレーム26の光学ガラス。
- 28. アッベ数 (ν。) が39. 5未満であるクレーム19の光学ガラス。

開示の要約

図 1 に示す A点 $(n_a=1.835, \nu_a=46.5)$ 、 B点 $(n_a=1.90, \nu_a=40.0)$ 、 C点 $(n_a=1.90, \nu_a=35.0)$ および D点 $(n_a=1.835, \nu_a=38.0)$ を A点、 B点、 C点、 D点、 A点の順序で結ぶ直線である境界線で囲まれる範囲内(ただし境界線上を含む)の屈折率(n_a)およびアッベ数 (ν_a) を A0、転移温度(A0、が低く、精密 A0、 A0、 A0 を A0